



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 15 481 A 1**

②① Aktenzeichen: P 42 15 481.2
②② Anmeldetag: 11. 5. 92
②③ Offenlegungstag: 18. 11. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
B 01 J 35/04
B 01 J 23/30
B 01 J 23/28
B 01 J 23/22
C 04 B 35/46
B 01 D 53/36

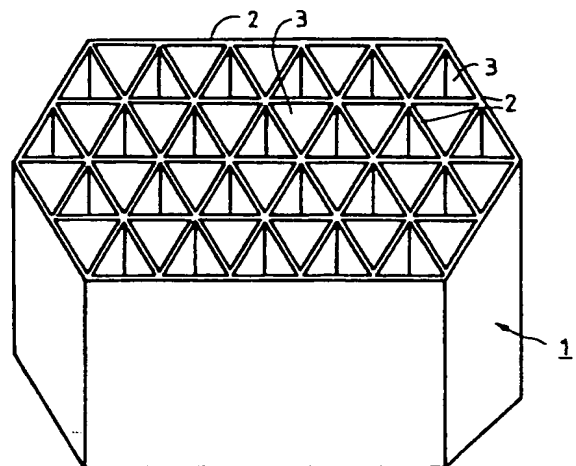
DE 42 15 481 A 1

⑦① Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Schwän, Werner, 8000 München, DE; Kuschke,
Renate, 8152 Feldkirchen, DE; Schmelz, Helmut,
Dipl.-Phys. Dr., 8210 Prien, DE

⑤④ Geformter keramischer Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung

- ⑤⑦ Bei geformten keramischen Katalysatoren besteht das Problem, mit Massen mit hoher spezifischer katalytischer Aktivität inhaltlich feine Waben mit großen Oberflächen zu extrudieren.
Hierzu sieht die Erfindung vor, zur Reduktion von Stickoxiden katalytisch aktive keramische Massen in Form von keramischen Wabenkörpern mit 50 bis 1200 Zellen/inch² und Wandstärken von 0,1 bis 0,6 mm zu extrudieren. Zur Vermeidung von Trocknungsrisen wird dem katalytisch aktiven Material vor der Extrusion mindestens ein Filmbildungsmittel in Mengen von 0,3 bis 5 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugemischt.
Die Erfindung ist insbesondere in Abgasleitungen hinter Brennkraftmaschinen (Dieselmotoren, Gasturbinen und dergleichen) anwendbar.



DE 42 15 481 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen geformten keramischen Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden in Abgasen in Gegenwart eines Reduktionsmittels und auf ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Geformte keramische Katalysatoren haben meist eine honigwabenhörmige Struktur, durch deren Kanäle die miteinander zur Reaktion zu bringenden Reaktanden hindurchströmen. Die katalysierte Reaktion läuft im Kontakt der beiden Reaktanden mit der Wandoberfläche ab. Um die katalytische Aktivität soweit wie möglich zu vergrößern, versucht man den katalytisch aktiven Oberflächen eine große Porosität zu geben. Solche Wabenkatalysatoren werden häufig als Oxidationskatalysatoren für schadstoffbelastete Gase, insbesondere aber auch als DeNO_x -Katalysatoren eingesetzt (DE-PS 26 58 539). Diese Katalysatoren werden so in die Rauchgasleitungen von Feuerungsanlagen, insbesondere von Kraftwerken, installiert, daß sie den gesamten Querschnitt der Rauchgasleitung ausfüllen.

Bekannte Zusammensetzungen sowie die Herstellungsverfahren der katalytischen Massen solcher Katalysatoren sind den Druckschriften DE-PS 24 58 888, DE-PS 26 58 569, DE-A-36 07 436 und DE-A-36 34 355 zu entnehmen.

Stickoxide werden jedoch nicht nur in Großfeuerungsanlagen, sondern auch in Verbrennungsmotoren und hier insbesondere in Dieselmotoren erzeugt. DeNO_x -Katalysatoren lassen sich prinzipiell auch in Kraftfahrzeug-Dieselmotoren einsetzen. Aus Gründen der Sicherheit ist dann aber das Reduktionsmittel Ammoniak durch eine Harnstofflösung oder andere ungiftige, flüssige NH_3 -Verbindungen zu ersetzen. Wegen der extrem beengten Platzverhältnisse im Kraftfahrzeug ist dort außerdem eine besonders große katalytische Aktivität je Volumeneinheit gefragt.

Eine hohe katalytische Aktivität je Volumeneinheit setzt jedoch eine hohe katalytische Aktivität der Oberflächen und/oder sehr große Oberflächen pro Volumeneinheit voraus. Mit den bekannten katalytischen Materialien lassen sich jedoch keine wabenförmigen Strukturen extrudieren, deren Wandstärken 0,8 mm nennenswert unterschreiten. Allein mit einem inerten keramischen Material auf $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Basis, welches unter dem Namen "Cordierit" im Handel ist, lassen sich Wabenkörper extrudieren, deren Wandstärken im Bereich von 0,5 mm liegen und die daher bei entsprechend verkleinerten Kanalquerschnitten eine bei gleichem Volumen deutlich größere Oberfläche aufweisen. Die Zumischung von katalytisch aktiven Materialien zum Cordierit ist jedoch nur begrenzt möglich, wenn die guten Extrusionseigenschaften nicht beeinträchtigt werden sollen. Insgesamt bleibt daher die katalytische Aktivität solcher auf Cordierit-Basis hergestellter Katalysatoren unter derjenigen herkömmlicher, weniger fein extrudierbarer anderer katalytisch aktiver Massen zurück.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Wabenkatalysator zu entwickeln, der sich zu hinreichend feinen Waben extrudieren läßt und dennoch eine Materialzusammensetzung hoher katalytischer Aktivität aufweist. Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 8 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den Ansprüchen 2 bis 7 und 9 bis 18 zu entnehmen.

Dadurch, daß der geformte keramische Katalysator erfindungsgemäß aus einer katalytisch aktiven keramischen Masse in Form eines keramischen Wabenkörpers

mit 50 bis 1200 Zellen je inch^2 und einer Wandstärke von 0,1 bis 0,6 mm besteht, ist eine verhältnismäßig sehr große Oberfläche bei relativ kleinem Gesamtvolumen des extrudierten wabenförmigen Keramikkörpers erreicht.

Dieser sehr feinzellige geformte keramische Katalysator läßt sich erfindungsgemäß dadurch herstellen, daß dem katalytisch aktiven Material vor der Extrusion zu einem Formkörper zur Vermeidung von Trocknungsrisen in der extrudierten Masse mindestens ein Filmbildungshilfsmittel in Mengen von 0,3 bis 5 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugemischt wird. Ein solches Filmbildungshilfsmittel verzögert das Abdampfen von Wasser und führt daher zu einem langsameren Trocknen. Das hat zur Folge, daß sich der Trocknungsprozeß im Inneren und an der Oberfläche der extrudierten Masse vergleichmäßig. Da mit dem Trocknen zugleich eine Volumenveränderung verbunden ist, führt diese Vergleichmäßigung des Trocknungsprozesses zugleich auch zu geringeren Spannungen in den Wänden des Wabenkörpers und damit zu einer verringerten Rißbildung.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn der Wabenkörper in Weiterbildung der Erfindung 100 bis 600 Zellen pro inch^2 aufweist. Hierbei wird ein Kompromiß zwischen der Vergrößerung der Oberfläche des monolithischen Katalysators, der Standfestigkeit desselben und der Verstopfungsgefahr bei zu kleinen Kanalquerschnitten erreicht.

In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung kann als katalytisch aktives Material eines oder mehrerer der Komponenten TiO_2 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 in der katalytisch aktiven Masse enthalten sein. Diese katalytischen Komponenten haben sich in der Vergangenheit als hochaktiv und sehr geeignet erwiesen, die Reduktion der Stickoxide in Gegenwart von Ammoniak zu katalysieren.

In besonders zweckmäßiger Ausgestaltung der Erfindung können als Filmbildungshilfsmittel einer oder mehrere der Stoffe Diethylenglykolmonobutylester (= Butyldiglykol), Butylglykol, Isopropanol, Ethylglykol verwendet werden. Diese Stoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie Feuchtigkeit relativ langsam abgeben und daher der Rißbildung entgegenwirken. Zugleich beeinträchtigen diese Stoffe die Extrusionseigenschaften der Masse nicht.

Die Extrusionseigenschaften der Masse und damit ihre Eignung, in hinreichend dünnen Wandstärken extrudiert zu werden, läßt sich deutlich verbessern, wenn in Weiterbildung der Erfindung dem katalytisch aktiven Material vor der Extrusion zu einem Formkörper zur Stabilisierung der Knetmasse und zur Verbesserung der Fließeigenschaften mindestens ein nichtionogenes Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis in Mengen von 0,2 bis 0,4 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugemischt wird. Solche nicht-ionogene Verdickungsmittel sind unter der Bezeichnung Borchigel L75 (Firma Borchers) und Collacral PU85 (Firma BASF) im Handel erhältlich. Hierdurch wird erreicht, daß sich die Masse beim Extrudieren rißfrei durch die sehr engen Schlitze der Matrize des Preßwerkzeugs pressen läßt. Zugleich wird durch diese Zugaben erstaunlicherweise auch die Formstabilität der noch feuchten extrudierten keramischen Katalysatoren erhöht. Das hat zur Folge, daß die Druckentlastung beim Verlassen der Extrusionsdüse weniger zu unerwünschten Formänderungen des Extrusionskörpers führt.

Die innere Oberfläche des keramischen Formkörpers

wird positiv beeinflusst, wenn in vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung ein homopolymeres Dispersionsmittel auf Basis von Polyvinylazetat ein oder mehrere der Stoffe HM105 der Firma Elotex und/oder Acrylsäureester-Styrol-Copolymerisat verwendet sind. Hierdurch wird die Porenbildung verstärkt, ohne zugleich den inneren Halt der gesinterten Keramikmasse nennenswert zu beeinträchtigen.

Die Festigkeit und Härte des gesinterten Keramikmaterials kann noch weiter gesteigert werden, wenn die Sinterung in einer SO_2 - und/oder SO_3 -Atmosphäre bei 400 bis 600°C erfolgt. Hierbei wird ein dem Gips ähnliches Gerüst aufgebaut, indem TiO_2 in TiOSO_4 umgewandelt wird.

Eine weitere wesentliche Steigerung der mechanischen Festigkeit des fertig extrudierten und gesinterten Körpers läßt sich erreichen, wenn in Ausgestaltung der Erfindung dem katalytischen Material vor der Extrusion zu Formkörpern 2 bis 10 g 0,5 bis 3 mm lange Glasfasern bezogen auf je 100 g der katalytischen Masse zugemischt werden.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand eines in der Figur gezeigten Ausführungsbeispiels erläutert.

Bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen geformten keramischen Katalysators 1 werden zunächst die katalytisch aktiven Komponenten, das sind im wesentlichen TiO_2 , mit einem oder mehreren der Komponenten Molybdänoxid, Vanadiumoxid und Wolframoxid in an sich bekannter Weise zu einer feingemahlene Trockensubstanz verarbeitet. Dieser Trockensubstanz werden nunmehr Filmbildehilfsmittel in Mengen von 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die aktiven Komponenten zugesetzt. Als Filmbildehilfsmittel können ein oder mehrere der nachfolgenden Stoffe Diethylen glykolmonobutylester (= Butyldiglykol), Butylglykol, Isopropanol, Ethylglykol zugesetzt werden.

Des weiteren werden zur Stabilisierung der Katalysatormasse und zur Modifikation der Fließeigenschaften im Ausführungsbeispiel bezogen auf die katalytisch aktiven Komponenten 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines nicht-ionogenen Verdickungsmittels auf Polyurethanbasis zugegeben. Als solches eignet sich Borchigel L75 der Firma Borchers und Colacral PU85 der Firma BASF recht gut. Diese beiden Verdickungsmittel können allein für sich oder in Kombination miteinander zur Anwendung kommen.

Außerdem werden bezogen auf die katalytisch aktiven Komponenten 2 bis 4 Gew.-% einer oder mehrerer der nachfolgenden Substanzen HM105 der Firma Elotex, Akrylsäureester-Styrol-Copolymerisat zugegeben. Diese sind homopolymere Dispersionsmittel auf der Basis von Polyvinylazetat. Sie sind als Pulver erhältlich. Sie dienen zugleich als Binder und als Porenbildner. Sie sind mit dafür verantwortlich, daß im Ausführungsbeispiel eine Oberfläche der keramischen Massen von 30 bis 100 m^2/g erreicht wird, wobei die Porenradialen im Bereich von 10 bis 50 nm liegen.

Schließlich können auf je 100 g der katalytisch aktiven Komponenten noch 5,5 g Ton als Gleitmittel und Härter, 1,25 g Tylose als temporärer Binder, etwa 0,97 g Bayhibit als Gleitmittel, 1,5 g Zusoplast 126/3 ebenfalls als Gleitmittel sowie 11 g deioniertes Wasser sowie 18,6 g 15%ige Ammoniaklösung als Neutralisationsmittel zugegeben werden.

Diese genannten pulverigen Komponenten werden am besten zuvor in einem Knetter 10 Minuten trocken gemischt, danach unter Zugabe der übrigen flüssigen

Komponenten etwa 90 Minuten lang naß geknetet. Anschließend können, falls dies zur Verbesserung der Haftfestigkeit gewünscht ist, noch etwa 5,2 g Glasfasern auf 100 g der katalytisch aktiven Komponenten zugegeben werden. Im Ausführungsbeispiel werden Glasfasern von etwa 1 mm Länge verwendet. Die sich bildende plastische Masse wird nach der Zugabe der Glasfasern weitere 20 Minuten geknetet. Danach kann diese plastische Masse zu den gewünschten Wabenkörpern 1 extrudiert werden. Dabei lassen sich zwischen den Wabenkanälen 3 Stege 2 mit 0,1 bis 0,6 mm, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 mm Wandstärke, realisieren.

Die extrudierten Waben werden mit langsam ansteigender Temperatur im Klimaschrank getrocknet. Dabei wird zunächst die relative Luftfeuchtigkeit zu Beginn des Trocknungsprozesses auf 90% eingestellt und im Laufe der Trocknung, die zunächst bei etwa 40°C erfolgt, allmählich abgesenkt. Erst später, etwa nach einer bis zwei Stunden, wird die Temperatur auf 80°C erhöht, wobei die Temperaturänderung im Bereich von 1 bis 10°C pro Stunde liegen sollte. Die getrockneten monolithischen Wabenkörper werden dann fünf Stunden bei 500°C calzinieren. Zur zusätzlichen Härtung werden diese monolithischen Wabenkörper beim Calzinieren einer SO_2 oder einer SO_3 -Atmosphäre ausgesetzt. Diese Härtung in einer gasförmigen SO_2 - oder SO_3 -Atmosphäre führt zum Aufbau eines gipsartigen Gerüsts, wobei die Umwandlung von TiOO_2 in TiOSO_4 eine wesentliche Rolle spielt. Dieses Gerüst verbessert die Härte des monolithischen Wabenkörpers und seine Widerstandsfähigkeit gegen Abrasion deutlich.

Alternativ ist es auch möglich, der Masse vor der Extrusion zu Formkörpern feingemahlene Schamotte, das heißt Aluminiumsilikate zuzugeben und danach die Masse weitere 20 Minuten zu kneten. Die Schamotte verhält sich katalytisch neutral, hält jedoch winzige Kanäle frei und erleichtert die rißfreie Trocknung des Wabenkörpers.

Alternativ zu dem vorstehend geschilderten Ausführungsbeispiel, bei dem von einer trockenen Mischung der festen Komponenten ausgegangen wird, können auch von Anfang an feuchte Knetmassen oder Suspensionen der Ausgangssubstanzen eingesetzt werden. Auch können die katalytisch aktiven Komponenten, z. B. Molybdän-, Vanadium- und Wolframverbindungen, erst während des Knetprozesses zugegeben werden.

Gemäß dem in der Figur gezeigten Ausführungsbeispiel wurde ein Wabenkörper 1 mit dreieckigen Kanälen 3 extrudiert. Eine solche Wabenstruktur hat den Vorteil der größtmöglichen mechanischen Belastbarkeit. Dies ist bei den sehr geringen Wandstärken von vorrangiger Bedeutung. Es wäre jedoch auch möglich, rechteckige oder sechseckige Wabenstrukturen zu extrudieren.

Patentansprüche

1. Geformter keramischer Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden in Abgasen in Gegenwart eines Reduktionsmittels, bestehend aus einer katalytisch aktiven keramischen Masse in Form eines keramischen Wabenkörpers mit 50 bis 1200 Zellen je Quadratinch (inch^2) und einer Wandstärke von 0,1 bis 0,6 mm.
2. Geformter keramischer Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wabenkörper 100 bis 600 Zellen/ inch^2 aufweist.
3. Geformter keramischer Katalysator nach An-

spruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Waben des Wabenkörpers eine Wandstärke von 0,1 bis 0,3 mm haben.

4. Geformter keramischer Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als katalytisch aktives Material eines oder mehrere der Komponenten TiO_2 , WO_2 , MoO_3 , V_2O_5 in der katalytisch aktiven Masse enthalten sind.

5. Geformter keramischer Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Masse einen Porenradius von 10 bis 50 nm hat.

6. Geformter keramischer Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Masse eine Oberfläche von 20 bis 150 m^2/g hat.

7. Geformter keramischer Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der keramischen Masse Schamotte in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten sind.

8. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem katalytisch aktiven Material vor der Extrusion zu einem Formkörper zur Vermeidung von Trocknungsrisen in der extrudierten Masse mindestens ein Filmbildehilfsmittel in Mengen von 0,3 bis 5 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugemischt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Filmbildehilfsmittel einer oder mehrere der Stoffe Diethylenglycolmonobutylester (= Butyldiglycol), Butylglycol, Isopropanol, Ethylglycol verwendet sind.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Filmbildehilfsmittel in Mengen von 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockensubstanz zugemischt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem katalytisch aktiven Material vor der Extrusion zu einem Formkörper zur Stabilisierung der Knetmasse und zur Verbesserung der Fließeigenschaften mindestens ein nicht ionogenes Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis in Mengen von 0,2 bis 4 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugemischt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht ionogenes Verdickungsmittel einer oder mehrere der Stoffe Borchigel L75 (Fa. Borchers), Collacral PU85 (Fa. BASF) verwendet sind.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht ionogenes Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugegeben wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem katalytisch aktiven Material vor der Extrusion zu einem Formkörper als Binder und zur Ausbildung einer Porenstruktur ein homopolymeres Dispersionsmittel auf Basis von Polyvinylazetat in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugemischt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als homopolymeres Dispersionsmittel auf Basis von Polyvinylazetat ein

oder mehrere der Stoffe HM 105 der Fa. ELOTEx und/oder Acrylsäureester-Styrol-Copolymerisat verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die homopolymeren Dispersionsmittel in Mengen von 2 bis 4 Gew.-% bezogen auf die katalytisch aktive Trockenmasse zugegeben werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die fertig geformten und getrockneten Formkörper einer Härtung in einer SO_2 - und/oder SO_3 -Atmosphäre bei 400 bis 600°C unterzogen werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß dem katalytisch aktiven Material vor der Extrusion zu Formkörpern 2 bis 10 g 0,5 bis 3 mm lange Glasfasern bezogen auf je 100 g der katalytischen Masse zugemischt werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

